

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ВАНАДАТОГЕРМАНАТОВ $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ И
 $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ СО СТРУКТУРОЙ АППАТИТА**

Л.Т. Денисова^{1,*}, Ю.Ф. Каргин², Н.В. Белоусова¹,

Н.А. Галияхметова¹, В.М. Денисов¹

*¹Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского
федерального университета, Россия, 660041 Красноярск,
Свободный пр., 79*

*²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 49*

e-mail: antluba@malil.ru

Поступила в редакцию

Германаты со структурой аппатита $\text{Pb}_2\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ синтезированы методом твердофазных реакций обжигом на воздухе стехиометрических смесей PbO , La_2O_3 (Nd_2O_3), GeO_2 и V_2O_5 последовательно при температурах 773, 873, 973, 1073 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на их теплоемкость. С использованием экспериментальных данных $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции ванадатогерманатов свинца-лантана и свинца-неодима.

Ключевые слова: ванадатогерманаты свинца-лантана и свинца-неодима, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес исследователей к соединениям со структурой апатита $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ ($M = Ca, Ba, Pb$, редкоземельные элементы и др.; $Z = P, V, Ge, Si$ и др.; $X = F, Cl, OH, O$) [1–5]. Связано это с наличием у них уникальных свойств прикладного характера. Они могут быть использованы в качестве сенсоров, люминофоров, лазерных материалов [6]. Важным аспектом этих соединений является способность к изоморфным замещениям в катионной и анионной подрешетке, что играет важную роль в получении новых материалов и позволяет расширить область их практического применения. Так, например, замена свинца в соединении $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ [7] на редкоземельные элементы позволяет получить соединения с общей формулой $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($R = PЗЭ$; $x = 0 - 3$) [2]. Отметим, что свойства таких соединений мало исследованы. Имеются данные об их структуре: $Pb_2La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ [3], $Pb_8Pr_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ [5]. В то же время сведения о теплофизических свойствах соединений $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ отсутствуют.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости $Pb_2La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ и $Pb_8Nd_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ и определение их термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ванадатогерманаты свинца-лантана и свинца-неодима получали твердофазным синтезом из исходных оксидов PbO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , V_2O_5 (ос.ч) и GeO_2 (99.999 %). Стехиометрические смеси из предварительно прокаленных оксидов перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их последовательно обжигали на воздухе при 773, 873 и 973 К (по 10 ч) и 1073 К (60 ч ($R = \text{La}$), 100 ч ($R = \text{Nd}$)). Для полноты твердофазного взаимодействия реагентов через каждые 10 ч проводили измельчение образцов с последующим прессованием порошков без добавления связующего. Контроль фазового состава полученных образцов осуществляли с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD, PANalytical, Нидерланды; CoK_α -излучение). Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором. Полученные результаты показаны на рис. 1. Параметры решеток синтезированных соединений определяли путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [8].

Теплоемкость C_p соединений измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях с крышкой. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 2 %. Методика измерений C_p описана ранее [9]. Экспериментальные результаты

обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (“Systat Software Inc”, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры решеток синтезированных соединений в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Видно, что наблюдается их удовлетворительное согласие между собой.

Влияние температуры на молярную теплоемкость C_p ванадатогерманатов свинца-лантана и свинца-неодима показано на рис. 2. Для обоих соединений значения C_p с ростом температуры закономерно увеличиваются, а на зависимостях $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Можно предположить, что в исследованных интервалах температур эти соединения не имеют полиморфных превращений.

Полученные данные могут быть описаны следующими уравнениями:

для $\text{Pb}_2\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$

$$C_p = (1042.0 \pm 13.5) - (217.1 \pm 28.0) \times 10^{-3} T - \\ - (120.96 \pm 7.87) \times 10^5 T^{-2} + (25.72 \pm 1.55) \times 10^{-5} T^2, \quad (1)$$

для $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$

$$C_p = (964.1 \pm 16.2) - (61.86 \pm 3.56) \times 10^{-3} T - \\ - (71.86 \pm 8.63) \times 10^5 T^{-2} + (23.51 \pm 2.12) \times 10^{-5} T^2. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны соответственно 0.9987 и 0.9993.

С использованием уравнений (1) и (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$. Эти результаты приведены в табл. 2 и 3.

Из табл. 2 и 3 следует, что значения C_p при $T > 650$ К превышают классический предел Дюлонга-Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице оксидного соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным синтезом из исходных компонентов PbO , La_2O_3 (Nd_2O_3), GeO_2 , V_2O_5 получены соединения со структурой апатита $\text{Pb}_2\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена их высокотемпературная

теплоемкость. По экспериментальным зависимостям $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции оксидных соединений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017-2019 годы (проект 4.8083.2017/БЧ «Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы»).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Pb}_2\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ (пр. гр. Pb_3/m ; $a=b$)

$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Источник
$\text{Pb}_2\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$			
10.108(1)	7.369(1)	652.1(2)	[2]
10.0957(3)	7.3808(3)		[3]
10.1046(1)	7.3764(1)	652.25(1)	Настоящая работа
$\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$			
10.0982(3)	7.3021(2)	644.82(4)	Настоящая работа

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{Pb}_2\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$

$T, \text{ K}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K}),$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К)
350	898.9	—	—	—
400	920.7	45.52	121.5	7.73
450	936.7	91.98	230.9	26.56
500	949.4	139.1	330.3	52.04
550	960.5	186.9	421.3	81.54
600	970.8	235.2	505.3	113.4
650	981.0	284.0	583.5	146.6
700	991.4	333.3	656.5	180.4
750	1002	383.1	725.3	214.5
800	1014	433.5	790.4	248.5
850	1027	484.5	852.2	282.2
900	1040	536.2	911.3	315.5
950	1055	588.6	967.9	348.4

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$

$T, \text{ K}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K}),$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К)
350	912.6	—	—	—
400	932.1	46.13	123.2	7.84
450	948.4	93.15	233.9	26.91
500	963.2	140.9	334.6	52.73
550	977.4	189.5	427.1	82.61
600	991.6	238.7	512.7	114.9
650	1006	288.6	592.7	148.6
700	1021	339.3	667.8	183.1
750	1037	390.8	738.8	217.8
800	1054	443.0	806.7	252.5
850	1071	496.2	870.7	286.9
900	1090	550.2	932.4	321.1
950	1109	605.2	991.9	354.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игнатов А.В., Саванкова Т.М., Дидоренко Е.Г. и др.* Изоморфное замещение в системе $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ // Вест. Дон. нац. ун-та. Сер. А. Естеств. науки. 2014. № 1. С. 152–156.
2. *Журавлев В.Д., Великодный Ю.А.* Ванадатогерманаты свинца-лантана и стронция-лантана со структурой апатита и оксоapatита // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1626–1627.
3. *Гетьман Е.И., Яблочкова Н.В., Лобода С.Н. и др.* Уточнение кристаллической структуры соединения состава $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_4)_2$ // Вест. Дон. нац. ун-та. Сер. А. Естеств. науки. 2013. № 1. С. 129–131.
4. *Блинова А.Л., Журавлев В.Д.* Синтез германатов $\text{La}_6\text{M}_4(\text{GeO}_4)_6\text{O}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ со структурой апатита // Всес. ЮУрГУ. 2011. № 12. С. 4-6.
5. *Яблочкова Н.В.* Синтез и уточнение кристаллической структуры $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 871–874.
6. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
7. *Anachkova E., Gospodinov N., Svestarov P. et al.* Raman study of $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$ // J. Molec. Struct. 1990. V. 219. P. 31–36.
8. *Solovyov L.A.* Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743–749.

9. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.



Подрисуночные подписи к статье

Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной
теплоемкости ванадатогерманатов $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и
 $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ со структурой аппатита"

Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ (а) и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ (б) после уточнения методом минимизации производной разности; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

Рис. 2. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ (1) и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ (2): точки – эксперимент, линия – аппроксимирующая кривая.

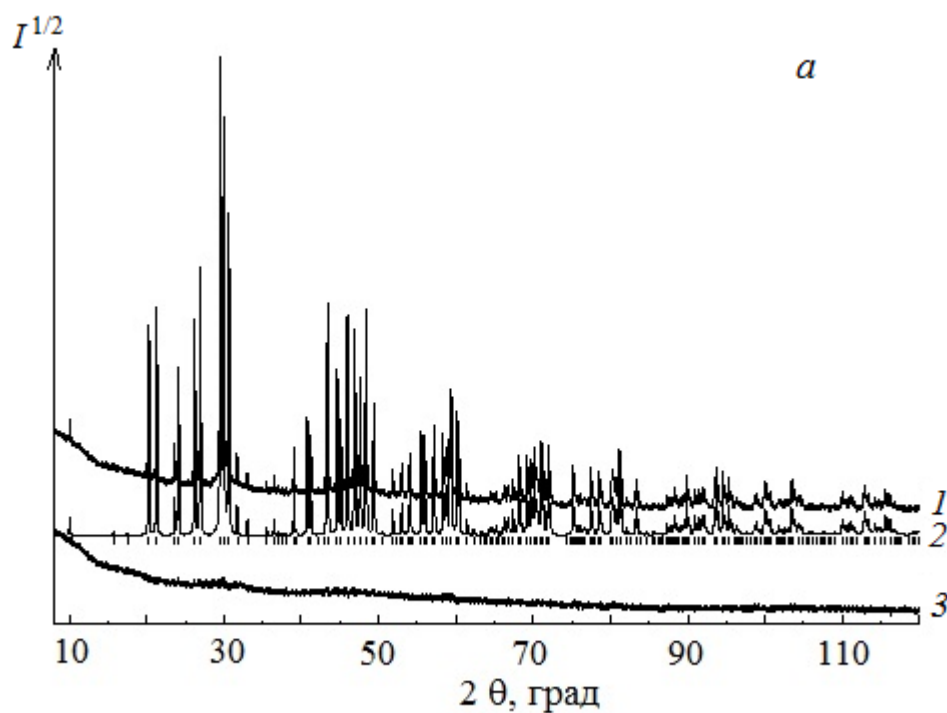


Рис. 1а. Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости ванадатогерманатов $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ со структурой аппатита"

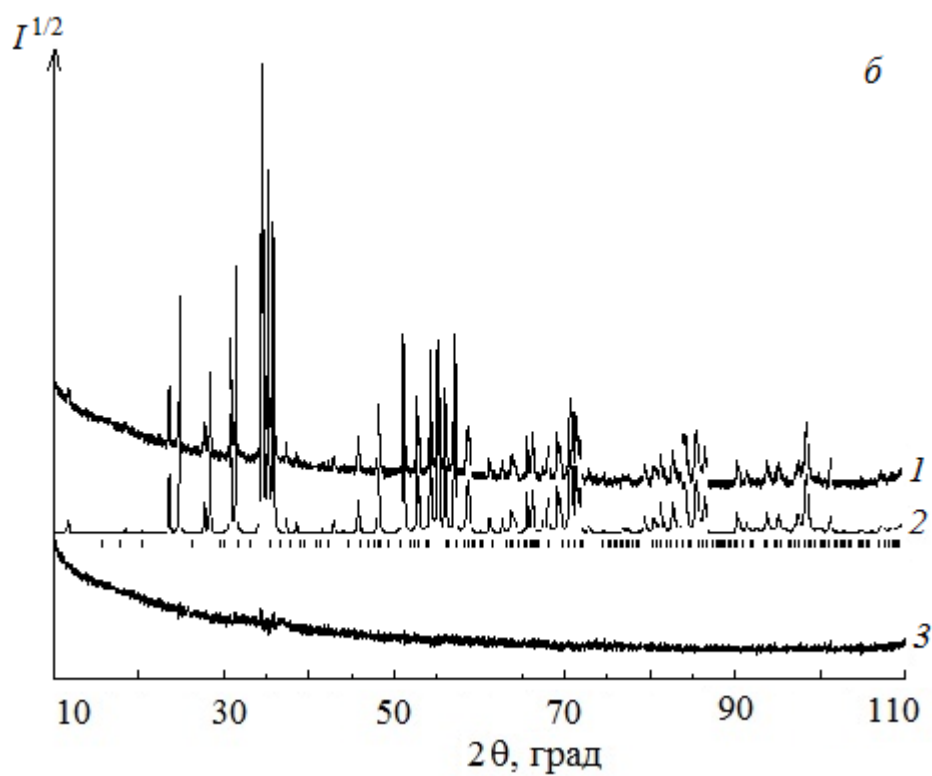


Рис. 1б. Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости ванадатогерманатов $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ со структурой аппатита"

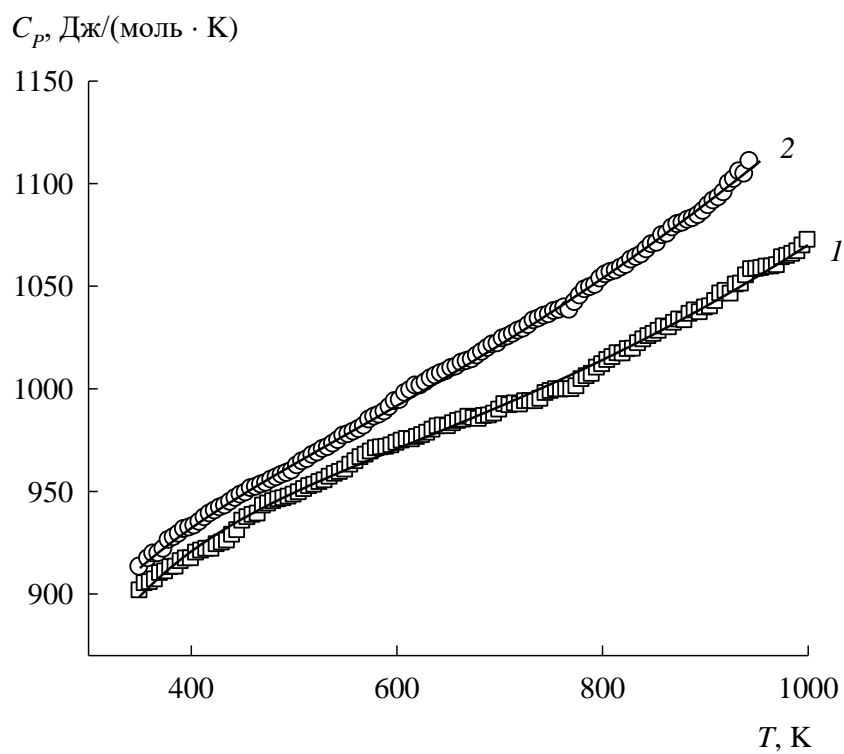


Рис. 2. Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование
высокотемпературной теплоемкости ванадатогерманатов
 $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ со структурой аппатита